

L1 ANSWER 1 OF 2 CA COPYRIGHT 2010 ACS on STN
 AN 150:79544 CA Full-text
 TI Glycerol-based products, process for its purification, and its use in
 preparation of dichloropropanol
 IN Krafft, Philippe; Gilbeau, Patrick
 PA Solvay et Cie., Belg.
 SO Fr. Demande, 19pp.
 CODEN: FRXXBL
 DT Patent
 LA French
 FAN.CNT 2

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	FR 2918058	A1	20090102	FR 2007-56125	20070628 <--
	CA 2691261	A1	20081231	CA 2008-2691261	20080620
	WO 2009000773	A1	20081231	WO 2008-EP57876	20080620
	W: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW				
	RW: AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR, BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG, BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW, AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM				
	EP 2170793	A1	20100407	EP 2008-774176	20080620
	R: AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LI, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR, AL, BA, MK, RS				
	KR 2010040885	A	20100421	KR 2010-701871	20080620
	CN 101679162	A	20100324	CN 2008-80020252	20091214
	MX 2009014077	A	20100210	MX 2009-14077	20091218
PRAI	FR 2007-56125	A	20070628		
	US 2007-13710P	P	20071214		
	WO 2008-EP57876	W	20080620		

AB Products containing ≥ 500 g/kg glycerol and 0.001-100 g/kg 1,3-propanediol, butanediol, ethylene glycol, or propylene glycol, useful for manufacture of dichloropropanol, are manufactured by heating glycerol at $\geq 150^\circ$ and ≥ 1 bar pressure and subjecting the resulting material to ≥ 1 of evapoconcn., evapocristallisation, distillation, fractionation-distillation, stripping, and liquid-liquid extraction. The dichloropropanol is useful for manufacture of epichlorohydrin, that is useful for manufacture of epoxy resins.

RE.CNT 1 THERE ARE 1 CITED REFERENCES AVAILABLE FOR THIS RECORD
 ALL CITATIONS AVAILABLE IN THE RE FORMAT

L1 ANSWER 2 OF 2 CA COPYRIGHT 2010 ACS on STN
 AN 150:79543 CA Full-text
 TI Manufacture of dichloropropanol from glycerol containing small amts. of glycols
 IN Krafft, Philippe; Gilbeau, Patrick
 PA Solvay et Cie., Belg.
 SO PCT Int. Appl., 37pp.
 CODEN: PIXXD2
 DT Patent
 LA English
 FAN.CNT 2

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE

PI WO 2009000773 A1 20081231 WO 2008-EP57876 20080620
 W: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
 CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
 FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
 KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
 ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
 PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM,
 TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW
 RW: AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
 IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
 TR, BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
 TG, BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW,
 AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM
 FR 2918058 A1 20090102 FR 2007-56125 20070628 <--
 CA 2691261 A1 20081231 CA 2008-2691261 20080620
 EP 2170793 A1 20100407 EP 2008-774176 20080620
 R: AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
 IE, IS, IT, LI, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,
 SK, TR, AL, BA, MK, RS
 KR 2010040885 A 20100421 KR 2010-701871 20080620
 CN 101679162 A 20100324 CN 2008-80020252 20091214
 MX 2009014077 A 20100210 MX 2009-14077 20091218
 PRAI FR 2007-56125 A 20070628
 US 2007-13710P P 20071214
 WO 2008-EP57876 W 20080620

OS CASREACT 150:79543

AB Compns. containing 500 g/kg glycerol and 0.001-100 g/kg 1,3-propanediol, butanediol,
 ethylene glycol or propylene glycol are chlorinated to give dichloropropanol, that
 is useful for manufacture of epichlorohydrin, that is useful for manufacture of
 glycidyl ethers and epoxy resins. The glycerol-based compns. may also contain
 glycerol alkyl ethers, alcs., water, ketones, aldehydes, fatty acid alkyl esters,
 glycerol esters, carboxylic acids, glycerol oligomers, salts, and N-containing
 compds.

RE.CNT 5 THERE ARE 5 CITED REFERENCES AVAILABLE FOR THIS RECORD
 ALL CITATIONS AVAILABLE IN THE RE FORMAT

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication : 2 918 058

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 07 56125

51 Int Cl⁸ : C 07 C 31/22 (2006.01), C 07 C 31/20, 29/76, 31/36,
29/62, C 07 D 303/08, 301/26, C 08 G 59/02

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 28.06.07.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.01.09 Bulletin 09/01.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : SOLVAY — BE.

72 Inventeur(s) : KRAFFT PHILIPPE et GILBEAU
PATRICK.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : SOLVAY SA.

54 PRODUIT A BASE DE GLYCEROL, PROCEDE POUR SA PURIFICATION ET SON UTILISATION DANS LA
FABRICATION DE DICHLOROPROPANOL.

57 L'invention se rapporte à un produit à base de glycérol
comprenant au moins un diol contenant au moins 3 atomes
de carbone à l'exception du 1,2-propanediol, à un procédé
de purification comportant au moins un traitement sélection-
né parmi les opérations d'évapoconcentration, d'évapocris-
tallisation, de distillation, de distillation fractionnée, de
stripping et d'extraction liquide-liquide et à l'utilisation du
produit purifié dans la fabrication de dichloropropanol et de
produits dérivés comme l'épichlorhydrine et les résines
époxy.

FR 2 918 058 - A1



Produit à base de glycérol, procédé pour sa purification et son utilisation
dans la fabrication de dichloropropanol

La présente invention se rapporte à un produit à base de glycérol (1,2,3-propanetriol), à un procédé pour sa purification et à l'utilisation du produit purifié dans la fabrication de dichloropropanol et de produits dérivés comme l'épichlorhydrine et les résines époxy.

5 Le dichloropropanol, par exemple, est un intermédiaire réactionnel dans la fabrication de l'épichlorhydrine et des résines époxy (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1992, Vol. 2, page 156, John Wiley & Sons, Inc.).

10 Selon des procédés connus, on peut obtenir le dichloropropanol notamment par hypochloration du chlorure d'allyle, par chloration de l'alcool allylique et par hydrochloration du glycérol. Ce dernier procédé présente l'avantage que le dichloropropanol peut être obtenu au départ de matières premières fossiles ou de matières premières renouvelables et il est connu que les ressources naturelles pétrochimiques, dont sont issues les matières fossiles, par exemple le pétrole, le
15 gaz naturel ou le charbon, disponibles sur la terre sont limitées.

Ces procédés présentent une sélectivité qui laisse à désirer avec pour conséquence la formation de sous-produits difficiles à éliminer.

L'invention vise à remédier à ce problème en fournissant un produit à base de glycérol comprenant au moins un diol contenant au moins 3 atomes de
20 carbone autre que le 1,2-propanediol.

Dans la suite de l'exposé de l'invention et sauf mention contraire, le terme diol représentera un diol contenant au moins 3 atomes de carbone autre que le 1,2-propanediol.

25 Il a été trouvé que lorsque le glycérol est contaminé par divers composés tels que des diols, qui peuvent gêner les opérations de séparation et de traitements des effluents des procédés mettant en œuvre le glycérol, il peut néanmoins être utilisé comme matière première dans la fabrication de dichloropropanol.

30 Dans le produit à base de glycérol selon l'invention, le diol peut être du 1,3-propanediol, du butanediol, ou un mélange des deux, et est fréquemment du 1,3-propanediol.

Le butanediol peut être du 1,2-butanediol, du 2,3-butanediol, du 1,4-butanediol ou un mélange d'au moins deux d'entre eux. Le 2,3-butanediol, le 1,4-butanediol et leurs mélanges sont souvent rencontrés et le 1,4-butanediol est plus souvent rencontré.

5 Le produit selon l'invention peut aussi contenir en outre du 1,2-éthanediol (éthylène glycol), du 1,2-propanediol (propylène glycol), ou un mélange de ces deux composés. Ces composés peuvent provenir des procédés de fabrication du glycérol tels que la fermentation de mono- et polysaccharides issus de la biomasse ou l'hydrogénation de mono saccharides et des alcools dérivés.

10 Dans le produit à base de glycérol selon l'invention, la teneur en glycérol est généralement supérieure ou égale à 500 g de glycérol par kg de produit, de façon préférée supérieure ou égale à 750 g/kg, de façon plus préférée supérieure ou égale à 900 g/kg, de façon encore plus préférée supérieure ou égale à 950 g/kg et de façon tout particulièrement préférée supérieure ou égale à 990 g/kg.

15 Dans le produit à base de glycérol selon l'invention, la teneur en diol est généralement supérieure ou égale à 0,001 g/kg de produit et inférieure ou égale à 100 g/kg de produit. Cette teneur est souvent inférieure ou égale à 90 g/kg, couramment inférieure ou égale à 50 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 10 g/kg, usuellement inférieure ou égale à 1 g/kg, communément inférieure ou
20 égale à 0,5 g/kg et fréquemment inférieure ou égale à 0,2 g/kg. Cette quantité est souvent supérieure ou égale à 0,005 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 0,01 g/kg, couramment supérieure ou égale à 0,04 g/kg et usuellement supérieure ou égale à 0,1 g/kg.

Dans le produit à base de glycérol selon l'invention, la teneur en éthylène glycol est généralement supérieure ou égale à 0,001 g/kg de produit et inférieure
25 ou égale à 100 g/kg de produit. Cette teneur est souvent inférieure ou égale à 90 g/kg, couramment inférieure ou égale à 50 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 10 g/kg, usuellement inférieure ou égale à 1 g/kg, communément inférieure ou égale à 0,5 g/kg et fréquemment inférieure ou égale à 0,2 g/kg.
30 Cette quantité est souvent supérieure ou égale à 0,005 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 0,01 g/kg, couramment supérieure ou égale à 0,04 g/kg et usuellement supérieure ou égale à 0,1 g/kg.

Dans le produit à base de glycérol selon l'invention, la teneur en propylène glycol est généralement supérieure ou égale à 0,001 g/kg de produit et inférieure
35 ou égale à 100 g/kg de produit. Cette teneur est souvent inférieure ou égale à 90 g/kg, couramment inférieure ou égale à 50 g/kg, fréquemment inférieure ou

égale à 10 g/kg, usuellement inférieure ou égale à 1 g/kg, communément inférieure ou égale à 0,5 g/kg et fréquemment inférieure ou égale à 0,2 g/kg. Cette quantité est souvent supérieure ou égale à 0,005 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 0,01 g/kg, couramment supérieure ou égale à 0,04 g/kg et
5 usuellement supérieure ou égale à 0,1 g/kg.

Le produit à base de glycérol selon l'invention contient généralement des éthers alkylés de glycérol tels que décrits dans la demande PCT/EP2007/055742 au nom de SOLVAY SA, de la page 2, ligne 6, à la page 3, ligne 25.

La teneur en éthers alkylés de glycérol est généralement inférieure ou égale
10 à 90 g/kg de produit, souvent inférieure ou égale à 50 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 10 g/kg, communément inférieure ou égale à 5 g/kg, usuellement inférieure ou égale à 1 g/kg, plus communément inférieure ou égale à 0,5 g/kg et plus fréquemment inférieure ou égale à 0,2 g/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,005 g/kg, fréquemment supérieure ou égale
15 à 0,01 g/kg, souvent supérieure ou égale à 0,04 g/kg et plus fréquemment supérieure ou égale à 0,1 g/kg.

Le produit à base de glycérol selon l'invention peut également comprendre des mono alcools, tels que les mono alcools décrits dans la demande PCT/EP2007/055742 au nom de SOLVAY SA, de la page 3, lignes 26 à 31.

20 Ces mono alcools sont généralement présents en une teneur supérieure ou égale à 0,001 g/kg de produit, et souvent supérieure ou égale à 0,01 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 20 g/kg de produit et souvent inférieure ou égale à 2 g/kg de produit.

Le produit à base de glycérol selon l'invention peut également comprendre
25 de l'eau en une teneur généralement supérieure ou égale à 0,1 g/kg de produit et inférieure ou égale à 100 g/kg. Cette quantité est souvent inférieure ou égale à 50 g/kg et de façon plus préférée inférieure ou égale à 20 g/kg.

Le produit à base de glycérol selon l'invention peut également comprendre des esters alkyliques d'acides gras, des esters de glycérol et des sels tels que
30 décrits dans la demande PCT/EP2007/055742 au nom de SOLVAY SA, de la page 5, lignes 12 à 20.

Ces esters sont généralement présents en une teneur supérieure ou égale à 0,1 g/kg de produit, souvent supérieure ou égale à 1 g/kg et fréquemment supérieure ou égale à 5 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure à 50 g/kg

de produit, et souvent inférieure ou égale à 30 g/kg de produit et plus souvent inférieure ou égale à 10 g/kg de produit.

Ces sels sont généralement présents en une teneur supérieure ou égale à 0,0005 g/kg de produit, souvent supérieure ou égale à 0,001 g/kg et fréquemment supérieure ou égale à 0,01 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure ou égale à 10 g/kg de produit, souvent inférieure ou égale à 1 g/kg de produit et plus souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg de produit.

Les éthers alkylés de glycérol, les mono alcools, l'eau, les esters alkylés d'acides gras, les esters de glycérol et les sels, peuvent être des sous-produits des procédés de fabrication du glycérol, comme par exemple les procédés de conversion d'huiles ou de graisses d'origine animale ou végétale via des réactions de transestérification, de saponification ou d'hydrolyse.

Le produit selon l'invention peut être fabriqué par conversion de saccharides et de polysaccharides issus de la biomasse, comme par exemple des processus de fermentation et/ou d'hydrogénation, opérés dans des conditions telles que le diol a été formé et n'a pas été séparé du glycérol. La biomasse comprend les produits des moissons, les arbres, l'herbe, les résidus des moissons, les résidus forestiers, les résidus animaliers et les résidus municipaux solides.

L'invention concerne donc également un procédé de fabrication d'un produit à base de glycérol comprenant au moins un diol contenant au moins 3 atomes de carbone à l'exception du 1,2-propanediol, dans lequel on fait réagir un saccharide ou un polysaccharide avec un agent de fermentation dans des conditions telles que le diol est formé et n'est pas séparé du glycérol.

Alternativement le produit à base de glycérol selon l'invention peut également être obtenu lorsque du glycérol est chauffé sous pression supérieure ou égale à 1 bar absolu, à une température supérieure ou égale à 150 °C, en présence d'un agent réducteur, tel qu'un sulfite ou un phosphite métallique par exemple.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un produit à base de glycérol comprenant au moins un diol contenant au moins 3 atomes de carbone à l'exception du 1,2-propanediol, dans lequel on soumet du glycérol à une opération de chauffage sous une pression supérieure ou égale à 1 bar absolu, à une température supérieure ou égale à 150 °C, en présence d'un agent réducteur.

Le glycérol peut avoir été produit au départ de matières premières fossiles et/ou de matières premières renouvelables, de préférence au départ de matières

premières renouvelables, telles que définies dans la demande WO 2006/100312 au nom de SOLVAY SA de la page 4, ligne 18, à la page 5, ligne 24. Du glycérol obtenu au départ de matières premières renouvelables est par exemple du glycérol obtenu dans des procédés de conversion d'huiles et/ou de graisses animales et ou végétales, tels que des procédés d'hydrolyse, de saponification, de transestérification, d'aminolyse, d'hydrogénation et des procédés de rupture enzymatique, tels que la transestérification ou l'hydrolyse avec des enzymes de type lipase, tels que décrits dans « Medium and Long-term Opportunities and Risks of the Biotechnological Production of Bulk chemicals from Renewable Resources, The Potential of White Biotechnology, The BREW Project, Final report Prepared under the European Commission's GROWTH Programme (DG Research), Utrecht, September 2006, pp. 29-31 ». Le glycérol obtenu au départ de matières premières renouvelables est par exemple du glycérol obtenu dans des procédés de conversion de mono- et polysaccharides et des alcools dérivés, tels que la fermentation, et les procédés thermochimiques tels que l'hydrogénation et l'hydrogénéolyse, comme décrits dans "Industrial Bioproducts: Today and Tomorrow, Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56". Les mono- et polysaccharides, comme par exemple l'amidon, la cellulose, l'hémi-cellulose peuvent eux-mêmes être obtenus à partir de la biomasse.

L'invention concerne également un procédé de purification du produit à base de glycérol dans lequel on soumet le produit à au moins un traitement éventuellement sous pression réduite, sélectionné parmi les opérations d'évapoconcentration, d'évapocristallisation, de distillation, de distillation fractionnée, de stripping et d'extraction liquide-liquide.

Par évapoconcentration, on entend désigner un procédé d'évaporation partielle du produit permettant de concentrer le produit résiduaire en espèces moins volatiles. Par évapocristallisation on entend désigner un procédé conduisant à cristalliser un composé en éliminant par vaporisation un composé favorisant sa dissolution dans le milieu. Ces procédés sont décrits le « Perry's Chemical Engineers' Handbook » à la 11^{ème} section de la 7^{ème} édition.

Par distillation, on entend désigner le type de séparation classique en génie chimique et décrit par exemple dans le « Perry's Chemical Engineers' Handbook » à la 13^{ème} section de la 7^{ème} édition.

Par distillation fractionnée, on entend une suite de distillations où le distillat est prélevé en discontinu.

Par stripping, on entend désigner la séparation d'une substance par l'entraînement au moyen de la vapeur d'un corps pur. Dans le procédé selon l'invention, ce corps peut être n'importe quel composé inerte par rapport au glycérol tel que par exemple la vapeur d'eau, l'air, l'azote et le dioxyde de carbone.

Par extraction liquide-liquide on entend la mise en contact avec un solvant immiscible totalement ou partiellement approprié permettant d'extraire sélectivement les composés désirés éventuellement selon un processus à contre-courant tels que décrits dans le « Perry's Chemical Engineers' Handbook » à la 15^{ème} section de la 7^{ème} édition.

Les traitements de stripping, d'évapoconcentration, d'évapocristallisation, d'extraction liquide-liquide et de distillation peuvent être combinés, par exemple dans une colonne de stripping surmontée d'un tronçon de distillation ou dans un évaporateur partiel alimentant une colonne de distillation ou en combinant une extraction liquide-liquide, un stripping du solvant résiduaire contenu dans le flux enrichi en glycérine et une distillation du solvant enrichi en composés extraits.

Les diols, mono alcools et les éthers alkylés du glycérol sont récupérés dans la fraction distillée, évaporée ou strippée, le produit purifié à base de glycérol constitue une coupe intermédiaire du traitement de distillation, d'évaporation ou de stripping.

Lorsque le traitement consiste en une évaporation partielle du produit, la température de la zone riche en glycérine, est généralement supérieure ou égale à 0 °C, souvent à supérieure ou égale à 80 °C et fréquemment supérieure ou égale à 100 °C. Cette température est généralement inférieure ou égale à 280 °C, souvent inférieure ou égale à 250 °C, et fréquemment inférieure ou égale à 200 °C. La température dans les zones appauvries en glycérine est généralement supérieure ou égale à -20 °C, de préférence supérieure ou égale à -10°C, de manière particulièrement préférée supérieure ou égale à 0 °C. Cette température est généralement au plus égale à la température de la zone riche en glycérine, de préférence inférieure d'au moins 5°C à cette température, de manière particulièrement préférée inférieure d'au moins 10°C à cette température.

Lorsque le traitement s'effectue par extraction liquide-liquide, la température est généralement supérieure ou égale à 20 °C, de préférence supérieure ou égale à 40°C, plus particulièrement supérieure ou égale à 50°C.

Cette température est généralement inférieure ou égale à 200 °C, de préférence inférieure ou égale à 150 °C et de façon plus particulièrement préférée inférieure ou égale à 120 °C.

- La pression du traitement, est généralement supérieure ou égale à
- 5 0,001 mbar. Cette pression est généralement inférieure ou égale à 1 bar, souvent inférieure ou égale à 0,5 bar, fréquemment inférieure ou égale à 0,3 bar et plus spécifiquement inférieure ou égale à 0,25 bar. Lorsque le traitement comprend une étape séparée d'évaporation, celle-ci est effectuée en générale à une pression inférieure ou égale à 2 bar absolu, de manière préférée à une pression inférieure
- 10 ou égale à 1 bar absolu, de manière particulièrement préférée à une pression inférieure ou égale à 0,5 bar absolu. Elle est effectuée en générale à une pression supérieure ou égale à 0,1 mbar, de préférence à une pression supérieure ou égale à 0,2 mbar. Lorsque l'étape d'évaporation est combinée à une étape de distillation ou de distillation fractionnée, elle est réalisée à une pression au moins
- 15 égale à la pression de l'étape réalisée à la plus basse pression, de préférence à une pression supérieure d'au moins 10 mbar à la pression de l'étape réalisée à la plus basse pression. L'étape de stripping est effectuée en général à une pression inférieure ou égale à 5 bar, de préférence inférieure ou égale à 2 bar.

- Dans les traitements de distillation avec ou sans stripping, le taux de
- 20 rebouillage est généralement supérieur ou égal 1 %, souvent supérieur ou égal à 5 % et fréquemment supérieur ou égal à 10 %. Ce taux de reflux est inférieur ou égal à 99 % et souvent inférieur ou égal à 50 %. Par taux de rebouillage pour une distillation en continu, on entend le débit de la fraction vaporisée au bouilleur par le débit du résidu.

- 25 Par taux de rebouillage, pour une distillation fractionnée, en batch, on entend le rapport de la quantité vaporisée par rapport au résidu final.

La proportion de la fraction distillée est généralement inférieure ou égale à 300 g/kg, souvent inférieure ou égale à 100g/kg du produit à base de glycérol.

- Le traitement de distillation, de distillation fractionnée ou de stripping peut
- 30 être précédé ou suivi d'une opération qui peut par exemple, être une décantation, une centrifugation, une filtration, une adsorption ou un échange d'ions. Lorsque c'est une décantation, l'opération peut-être améliorée par passage sur d'un coalesceur. L'opération d'adsorption est de préférence une opération d'adsorption sur charbon actif.

- 35 Après le traitement, on obtient un produit purifié à base de glycérol comprenant au moins un diol contenant au moins 3 atomes de carbone autre que

le 1,2-propanediol, en une teneur inférieure ou égale à 1 g/kg de produit purifié. Cette teneur est de préférence inférieure ou égale à 0,1 g/kg de produit purifié, de façon plus préférée inférieure ou égale à 0,01 g/kg et de façon tout particulièrement préférée inférieure ou égale à 0,001 g/kg. Cette teneur est
5 généralement supérieure ou égale à 0,01 mg/kg.

L'invention concerne également un produit à base de glycérol comprenant au moins un diol contenant au moins 3 atomes de carbone autre que le 1,2-propanediol, en une teneur inférieure ou égale à 1 g/kg de produit. Cette teneur est de préférence inférieure ou égale à 0,1 g/kg de produit, de façon plus préférée
10 inférieure ou égale à 0,01 g/kg et de façon tout particulièrement préférée inférieure ou égale à 0,001 g/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,01 mg/kg. Ce produit peut être obtenu par le procédé de purification décrit plus haut.

Le diol peut être du 1,3-propanediol, du butanediol, ou un mélange des
15 deux, et est fréquemment du 1,3-propanediol.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication de dichloropropanol au départ de glycérol dans lequel on soumet un produit à base de glycérol comprenant au moins un diol contenant au moins 3 atomes de carbone autre que le 1,2-propanediol, à au moins un traitement éventuellement sous pression
20 réduite, sélectionné parmi les opérations d'évapoconcentration, d'évapocrystallisation, de distillation, de distillation fractionnée, de stripping et d'extraction liquide-liquide, de façon à réduire la teneur en diol, et à obtenir un produit purifié que l'on fait réagir avec un agent de chloration.

L'agent de chloration comprend généralement du chlorure d'hydrogène.
25 Le chlorure d'hydrogène peut être du chlorure d'hydrogène gazeux, une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou un mélange des deux.

L'agent de chloration est tel que décrit dans les demandes de brevet PCT/EP2007/055742, de la page 12, ligne 34, à la page 13, ligne 35, WO2005/054167, de la page 4, ligne 32, à la page 5, ligne 18, et
30 WO2006/106153, de la page 2, ligne 10, à la page 3, ligne 20, au nom de SOLVAY SA.

La réaction avec l'agent de chloration peut être effectuée en présence d'un catalyseur, de préférence un acide carboxylique ou un dérivé d'acide carboxylique, tel que décrit dans la demande de brevet WO 2005/054167, de la
35 page 6, ligne 24, à la page 7, ligne 35 au nom de SOLVAY SA, et dans la demande WO 2006/020234, de la page 8, ligne 24, à la page 9, ligne 10, et de la

page 13, ligne 1, à la page 18, ligne 3.

La réaction de chloration est de préférence réalisée dans un milieu réactionnel liquide.

La réaction de chloration peut être effectuée en présence d'un solvant.

5 Le dichloropropanol formé peut être séparé des autres constituants du milieu réactionnel par n'importe quel traitement de séparation, par exemple, par distillation, stripping, extraction ou adsorption. Après ce traitement, les autres constituants du milieu réactionnel peuvent être soumis à des traitements de séparation supplémentaires comme par exemple une filtration où l'on peut
10 séparer des sels d'acide gras.

Lorsque le traitement de séparation est une distillation, et que l'on utilise pour la fabrication du dichloropropanol un produit à base de glycérol selon l'invention, le dichloropropanol séparé peut être contaminé par différents isomères de chloropropanol, de chlorobutanol, de dichloropropane et/ou de
15 dichlorobutanes. Ces isomères sont de préférence des chloropropanols ou des dichloropropanes, et de façon plus préférée du 3-chloro-1-propanol et du 1,3-dichloropropane. Ces isomères de chloropropanol, de chlorobutanol, de dichloropropane et/ou de dichlorobutanes peuvent présenter des températures d'ébullition voisines du dichloropropanol et/ou former avec l'eau des azéotropes
20 de température d'ébullition voisine de celle de l'azéotrope dichloropropanol-eau, les rendant difficilement séparables du dichloropropanol. Le traitement du produit à base de glycérol selon l'invention présente l'avantage de réduire la contamination du dichloropropanol par ces isomères.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'épichlorhydrine
25 dans lequel on soumet du dichloropropanol dont une partie au moins est obtenue dans le procédé de fabrication du dichloropropanol selon l'invention à une réaction de déshydrochloration. Dans le procédé de fabrication d'épichlorhydrine, une autre partie du dichloropropanol peut être obtenue par un procédé autre que la chloration du glycérol. Ce procédé peut être choisi parmi
30 les procédés d'hypochloration du chlorure d'allyle, et de chloration de l'alcool allylique.

Lorsque le dichloropropanol est contaminé par différents isomères de chloropropanol, de chlorobutanol, de dichloropropane et/ou de dichlorobutane, l'épichlorhydrine peut être contaminée par des dichloropropanes et/ou des
35 dichlorobutanes, de préférence par des dichloropropanes et de façon tout

- particulièrement préférée par du 1,3-dichloropropane. Ces dichloropropanes, et en particulier le 1,3-dichloropropane, présentent des températures d'ébullition très proches de celle de l'épichlorhydrine et sont de ce fait très difficilement séparables de celle-ci. Cette contamination par des impuretés chlorées est
- 5 particulièrement gênante, par exemple, lors de l'utilisation de l'épichlorhydrine dans des applications requérant l'absence de composés chlorés hydrolysables comme la fabrication de résines époxy pour l'industrie électronique. Cette contamination peut être réduite en utilisant un dichloropropanol fabriqué à partir du produit purifié à base de glycérol selon l'invention.
- 10 L'invention concerne finalement un procédé de fabrication de résines époxy dans lequel on soumet de l'épichlorhydrine dont une partie au moins est obtenue dans le procédé de fabrication de l'épichlorhydrine selon l'invention, à une réaction avec au moins un composé contenant au moins deux atomes
- 15 d'hydrogène actifs. Ces composés comprennent des polyphénols, des mono- et des diamines, des aminophénols, des amides et des imides hétérocycliques, des diols y compris l'éthylène glycol et le propylène glycol et des polyols
- 20 aliphatiques, et des dimères d'acides gras. Dans le procédé de fabrication de résines époxy, une autre partie de l'épichlorhydrine peut être obtenue par un procédé autre que la déshydrochloration de dichloropropanol issu de la
- chloration du glycérol, comme un procédé de déshydrochloration de dichloropropanol issu de l'hypochloration du chlorure d'allyle, un procédé de déshydrochloration de dichloropropanol issu de la chloration de l'alcool
- 25 allylique, ou un procédé d'époxydation du chlorure d'allyle.
- Les résines époxy ainsi obtenues peuvent être utilisées dans des
- 30 applications de revêtement et dans des applications structurelles. Les applications de revêtement relèvent des domaines du transport maritime et de la maintenance industrielle (peintures pour la couche de protection « primer » anticorrosion des structures en métal et en béton), du revêtement des conteneurs
- 35 métalliques (conserves alimentaires, canettes pour boissons, tambours, seaux et flacons pour aérosol) et des bobinages, du revêtement pour l'automobile (primers), des encres et des masques pour circuits électroniques. Les applications structurelles relèvent des domaines des composites structuraux (composites résines époxy avec fibres de verre, de bore, de carbone et de polyamides aromatiques), du génie civil, du revêtement de sol (peintures pour
- recouvrement de sols, parquet, dallage, carrelage, recouvrement auto nivelant, sols crépis, sols gâchés, recouvrement de sols pour pièces froides), de la

construction, des équipements électriques (scellage d'appareils électriques et électromécaniques tels que boîtiers de batterie, résistances, fusibles, coupe-circuits thermiques, jonctions de câbles, bobinages) et électroniques (revêtements et plaques laminées pour circuits imprimés et encapsulation de circuits
5 imprimés), des adhésifs (collage de matériaux différents tels que métaux, verre, céramiques, bois, béton, plastiques) et de l'outillage (prototypes, modèles maîtres, moules et autres pièces) pour l'aérospatiale, l'automobile, la fonderie, la construction maritime.

Les résines époxy trouvent aussi des applications dans les domaines de
10 l'énergie (éoliennes), de l'aéronautique (panneaux sandwich en nids d'abeille, pales de rotor d'hélicoptères, capots et fuseaux-moteurs, volets, ailerons, gouvernails) et du transport de fluides (gaz, pétrole).

RE V E N D I C A T I O N S

1. Produit à base de glycérol comprenant au moins un diol contenant au moins 3 atomes de carbone autre que le 1,2-propanediol.

5 2. Produit selon la revendication 1 dans lequel le diol est sélectionné parmi le 1,3-propanediol, le butanediol, et leurs mélanges.

3. Produit selon la revendication 1 ou 2 comprenant en outre du 1,2-éthanediol et/ou du 1,2-propanediol.

10 4. Produit selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 pour lequel la teneur en glycérol est supérieure ou égale à 500 g/kg de produit, la teneur en diol contenant au moins 3 atomes de carbone autre que le 1,2-propanediol est supérieure ou égale à 0,001 g/kg de produit et inférieure ou égale à 100 g/kg de produit, et la teneur en 1,2-éthanediol et/ou 1,2-propanediol est supérieure ou égale à 0,001 g/kg de produit et inférieure ou égale à 100 g/kg de produit.

15 5. Procédé de préparation du produit à base de glycérol conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel on soumet du glycérol à une opération de chauffage sous une pression supérieure ou égale à 1 bar absolu, à une température supérieure ou égale à 150 °C, en présence d'un agent réducteur.

20 6. Procédé de purification du produit à base de glycérol conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel on soumet le produit à au moins un traitement, éventuellement sous pression réduite, sélectionné parmi les opérations d'évapoconcentration, d'évapocristallisation, de distillation, de distillation fractionnée, de stripping et d'extraction liquide-liquide.

25 7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel on obtient un produit purifié à base de glycérol comprenant au moins un diol contenant au moins 3 atomes de carbone autre que le 1,2-propanediol, en une teneur inférieure ou égale à 1 g diol/kg de produit purifié.

30 8. Procédé de fabrication de dichloropropanol au départ de glycérol dans lequel on soumet un produit à base de glycérol conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 4, à au moins un traitement, éventuellement sous pression réduite, sélectionné parmi les opérations d'évapoconcentration,

d'évapocristallisation, de distillation, de distillation fractionnée, de stripping ou d'extraction liquide-liquide, de façon à réduire la teneur en diols contenant au moins 3 atomes de carbone autre que le 1,2-propanediol. et à obtenir un produit purifié que l'on fait réagir avec un agent de chloration.

- 5 9. Procédé de fabrication d'épichlorhydrine dans lequel on soumet du dichloropropanol, dont une partie au moins a été obtenue selon le procédé de la revendication 8, à une réaction de déshydrochloration.
- 10 10. Procédé de fabrication de résines époxy dans lequel on soumet de l'épichlorhydrine, dont une partie au moins a été obtenue selon le procédé de la revendication 9, à une réaction avec au moins un composé contenant au moins deux atomes d'hydrogène actifs.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

N° d'enregistrement
national

FA 694232
FR 0756125

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2001/014763 A1 (UEOKA HIDEAKI [JP] ET AL) 16 août 2001 (2001-08-16) * alinéas [0004], [0005], [0020], [0021] * * exemple 7; tableau 1 * -----	1-4	C07C31/22 C07C31/20 C07C29/76 C07C31/36 C07C29/62 C07D303/08 C07D301/26 C08G59/02 DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C07C C07D C08G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 février 2008		Panday, Narendra	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **25-02-2008**.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets,
ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2001014763 A1	16-08-2001	JP 3712903 B2 JP 2001213827 A	02-11-2005 07-08-2001

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 694232
FR 0756125

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendication: 1

produit à base de glycérol comprenant au moins un diol
contenant 3 atomes de carbone autre que le 1,2-propanediol

1.1. revendication: 2 en partie

produit selon l'invention 1, le diol étant le 1,
3-propanediol

1.2. revendications: 3, 4; les deux en partie

produit selon l'invention 1, comprenant en outre du
1,2-propanediol

2. revendication: 5 en partie

Procédé de préparation du produit selon l'invention 1, tel
que proposé dans la rev. 5

3. revendications: 6, 7; les deux en partie

Procédé de purification du produit selon l'invention 1, tel
que proposé dans les rev. 6, 7.

4. revendications: 8-10; toutes en partie

procédé de fabrication de dichloropropanol, épichlorhydrine,
résines époxy à partir du dit produit selon l'invention 1,
tels que proposés dans les rev. 8-10.

5. revendications: 3-10; toutes en partie

- a) produit à base de glycérol selon l'invention 1,
comprenant en outre du 1,2 ethanediol.
- b) procédé de préparation de ce produit (rev. 5)
- c) procédé de purification de ce produit (rev. 6, 7)
- d) procédé de fabrication de dichloropropanol,
épichlorhydrine, résines époxy à partir du dit produit (rev.
8-10).

6. revendications: 3-10; toutes en partie

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 694232
FR 0756125

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

- a) produit à base de glycérol selon l'invention 1, comprenant en outre du 1,2 éthanediol et du 1,2-propanediol.
- b) procédé de préparation de ce produit (rev. 5)
- c) procédé de purification de ce produit (rev. 6, 7)
- d) procédé de fabrication de dichloropropanol, épichlorhydrine, résines époxy à partir du dit produit (rev. 8-10).

7. revendications: 2-10; toutes en partie

- a) produit à base de glycérol comprenant au moins un diol contenant 3 atomes de carbone autre que le 1,2-propanediol, ce diol étant le butanediol.
- b) procédé de préparation de ce produit (rev. 5)
- c) procédé de purification de ce produit (rev. 6, 7)
- d) procédé de fabrication de dichloropropanol, épichlorhydrine, résines époxy à partir du dit produit (rev. 8-10).

8. revendications: 2-10; toutes en partie

- a) produit à base de glycérol comprenant au moins un diol contenant 3 atomes de carbone autre que le 1,2-propanediol, ce diol étant un mélange de 1,3 propanediol et de butanediol.
- b) procédé de préparation de ce produit (rev. 5)
- c) procédé de purification de ce produit (rev. 6, 7)
- d) procédé de fabrication de dichloropropanol, épichlorhydrine, résines époxy à partir du dit produit (rev. 8-10).

Prière de noter que toutes les inventions mentionnées sous point 1, qui ne sont pas nécessairement liées par un concept inventif commun, ont pu être recherchées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle.

La première invention a été recherchée.

La présente demande ne satisfait pas aux dispositions de l'article L.612-4 du CPI car elle concerne une pluralité d'inventions ou groupes d'inventions qui ne sont pas liées entre elles en formant un seul concept inventif général.

Raisonnement:

L'objet de la présente demande se propose de solutionner le problème de fournir un produit à base de glycérol ayant une composition particulière remédiant aux désavantages liés à la synthèse du dichloropropanol et ces dérivés telle que décrite dans l'art antérieur (voir page 1, lignes 18-20 de la présente demande). La solution à ce problème serait le produit à base de glycérol comprenant au moins un diol contenant au

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 694232
FR 0756125

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

moins 3 atomes de carbone autre que le 1,2-propane diol, tel que proposé dans la présente revendication 1. Ce produit est donc le concept général liant les présentes revendications.

Ce concept n'est pas nouveau puisque il est connu que les procédés utilisés pour produire le glycérol donnent des bruts contenant une multitude de produits secondaires, dont des diols avec au moins 3 atomes de carbones et autres que le 1,2-propanediol. Le document US2001014763 cité dans le présent rapport de recherche partiel donne un exemple évident de la présence de tels diols dans les bruts de glycérol. Par conséquent l'art antérieur fournit donc déjà un produit à base de glycérol suffisant aux exigences tels que formulés par le présent concept liant et donc apte à solutionner le problème posé.

Le concept liant étant dépourvu de nouveauté, chaque caractéristique particulière ajoutée à ce concept mène à une nouvelle invention pour solutionner le problème posé. Ceci mène aux inventions/groupes d'inventions 1-8, comme indiqués ci-dessus.

La présente recherche a été limitée à l'objet du premier groupe d'invention (c'est à dire 1, et 1.1-1.2)